

Rec'd PCT 25 JAN 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. Februar 2004 (19.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/015020 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09J 153/00,
C08F 293/00(74) Gemeinsamer Vertreter: TESA AG; Quickbornstrasse
24, 20253 Hamburg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/006614

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Juni 2003 (24.06.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 34 246.6 27. Juli 2002 (27.07.2002) DE(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): TESA AG [DE/DE]; Quickbornstrasse 24, 20253 Hamburg (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): DOLLASE, Thilo [DE/DE]; Karl-Lippert-Stieg 8, 22391 Hamburg (DE). HUSEMANN, Marc [DE/DE]; Strehlowweg 48, 22605 Hamburg (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ADHESIVE MATERIALS HAVING A HIGH REFRACTIVE INDEX BASED ON ACRYLATE BLOCK COPOLYMERS

(54) Bezeichnung: HAFTKLEBEMASSEN MIT HOHEM BRECHUNGSINDEX AUF BASIS VON ACRYLATBLOCKCOPOLYMEREN

(57) Abstract: The invention relates to adhesive materials which are based on at least 50 % of one or more block copolymers, wherein at least one block copolymer is at least partially based on (meth-)acrylic acid derivative and the at least one block copolymer comprises at least the unit P(A)-P(B)-P(A) of at least one polymer block P(B) and at least two polymer blocks P(A). The blocks P(A) independently represent homo- or copolymer blocks made of monomers of group A, whereby the (co-)polymer blocks P(A) respectively have a softening temperature ranging from 0 °C to + 175 °C. The block P(B) represents a homo- or copolymer block made of monomers of group B, whereby the (co-)polymer block P(B) has a softening temperature ranging from - 130 °C to + 10 °C. The (co-)polymer blocks P(A) and P(B) can not be mixed together in an homogeneous manner at 25 °C. The invention is characterised in that (a) the adhesive material has a refractive index of $n_{d,H}$ of $n_{d,H} = 1.52$ at 25 °C; (b) at least one of the (co-)polymer blocks P(A) has a refractive index $n_{d,A}$ of $n_{d,A} = 1.58$ at 25 °C; (c) the (co-)polymer block P(B) has a refractive index $n_{d,B}$ of $n_{d,B} = 1.43$ at 25 °C.

(57) Zusammenfassung: Haftklebemasse auf Basis von zumindest 50 % eines oder mehrerer Blockcopolymeren, wobei zumindest ein Blockcopolymer zumindest teilweise auf Basis von (Meth-)Acrylsäurederivaten zusammengesetzt ist, wobei das zumindest eine Blockcopolymer mindestens die Einheit P(A)-P(B)-P(A) aus wenigstens einem Polymerblock P(B) und wenigstens zwei Polymerblöcken P(A) aufweist, wobei (a) P(A) unabhängig voneinander Homo- oder Copolymerblöcke aus Monomeren der Gruppe A repräsentieren, wobei die (Co-)Polymerblöcke P(A) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von 0 °C bis + 175 °C aufweisen; (b) P(B) einen Homo- oder Copolymerblock aus Monomeren der Gruppe B repräsentiert, wobei der (Co-)Polymerblock P(B) eine Erweichungstemperatur im Bereich von - 130 °C bis + 10 °C aufweist; (c) die (Co-)Polymerblöcke P(A) und P(B) bei 25 °C nicht homogen miteinander mischbar sind, dadurch gekennzeichnet, dass (a) die Haftklebemasse einen Brechungsindex $n_{d,H}$ von $n_{d,H} \geq 1,52$ bei 25 °C aufweist; (b) zumindest einer der (Co-)Polymerblöcke P(A) einen Brechungsindex $n_{d,A}$ von $n_{d,A} \geq 1,58$ bei 25 °C aufweisen; (c) der (Co-)Polymerblock P(B) einen Brechungsindex $n_{d,B}$ von $n_{d,B} \geq 1,43$ bei 25 °C aufweist.

WO 2004/015020 A1

5

Haftklebmassen mit hohem Brechungsindex auf Basis von
Acrylatblockcopolymeren

- 10 Die Erfindung betrifft Haftklebmassen auf Basis von eines oder mehrerer Blockcopoly-
mere, wobei das oder die Blockcopolymer/e zumindest teilweise auf Basis von
(Meth-)Acrylsäurederivaten zusammengesetzt ist/sind, wobei das/die Blockcopolymer/e
die Einheit P(A)-P(B)-P(A) aus wenigstens einem Polymerblock P(B) und wenigstens
zwei Polymerblöcken P(A) aufweist/aufweisen, wobei P(A) unabhängig voneinander
15 Homo- oder Copolymerblöcke aus Monomeren der Gruppe A repräsentieren, wobei die
(Co-)Polymerblöcke P(A) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von 0 °C bis +
175 °C aufweisen, wobei weiterhin P(B) einen Homo- oder Copolymerblock aus Mono-
meren der Gruppe B repräsentiert, wobei der (Co-)Polymerblock P(B) eine Erwei-
chungstemperatur im Bereich von - 130 °C bis + 10 °C aufweist, wobei weiterhin die (Co-
20)Polymerblöcke P(A) und P(B) bei 25 °C nicht homogen miteinander mischbar sind. Die
Erfindung betrifft zudem die Verwendung derartiger Haftklebmassen.

- Bei der Auslegung und Gestaltung optischer Bauteile muss die Wechselwirkung der ver-
wendeten Materialien mit der Art des eingestrahnten Lichts berücksichtigt werden. In einer
25 abgeleiteten Version nimmt der Energieerhaltungssatz die Form

$$T(\lambda) + p(\lambda) + a(\lambda) = 1$$

- an, wobei $T(\lambda)$ den Anteil des transmittierten Lichts, $p(\lambda)$ den Anteil des reflektierten
Lichts und $a(\lambda)$ den Anteil des absorbierten Lichts beschreibt (λ : Wellenlänge) und wobei
die Gesamtintensität des eingestrahnten Lichts auf 1 normiert ist. Je nach Anwendung des
30 optischen Bauteils gilt es, einzelne dieser drei Terme zu optimieren und die jeweils ande-
ren zu unterdrücken. Optische Bauteile, die für die Transmission ausgelegt werden, sol-
len sich durch Werte von $T(\lambda)$, die nahe bei 1 liegen, auszeichnen. Dies erreicht man,
indem $p(\lambda)$ und $a(\lambda)$ im Betrag reduziert werden. Haftklebmassen auf Acrylatcopolymer-
und Acrylatblockcopolymerbasis weisen normalerweise keine nennenswerte Absorption
35 im sichtbaren Bereich, d. h. im Wellenlängenbereich zwischen 400 nm und 700 nm, auf.

Dies kann leicht durch Messungen mit einem UV-Vis Spektralphotometer überprüft werden. Von entscheidendem Interesse ist daher $p(\lambda)$. Reflexion ist ein Grenzflächenphänomen, das von den Brechungsindices $n_{d,i}$ von zwei in Kontakt tretenden Phasen i nach der Fresnel-Gleichung

$$p(\lambda) = \left(\frac{n_{d,2} - n_{d,1}}{n_{d,2} + n_{d,1}} \right)^2$$

abhängt. Für den Fall isorefraktiver Materialien, für die $n_{d,2} = n_{d,1}$ gilt, wird $p(\lambda) = 0$. Dies erklärt die Notwendigkeit, den Brechungsindex einer für optische Bauteile zu verwendenden Haftklebmasse denjenigen der zu verklebenden Materialien anzupassen. Typische Werte für verschiedene solcher Materialien sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1	
Material	Brechungsindex n_d
Quarzglas	1,458
Borkron (BK7)	1,514
Borkron	1,518
Flint	1,620

(Quelle: Pedrotti, Pedrotti, Bausch, Schmidt, Optik, 1996, Prentice-Hall, München. Daten bei $\lambda = 588 \text{ nm}$)

Eine konkrete Anwendung zur Verklebung eines optischen Bauteils ist die Verklebung optisch aktiver Folien für Anzeigemodule auf Flüssigkristallbasis (sog. LC-Displays), die den Sichtwinkel des Betrachters bedeutend vergrößern. Zur Befestigung solcher Folien werden hohe Anforderungen gestellt. So sollte der Kleber hochtransparent sein, damit sich die Lichtleistung des LC-Displays nur geringfügig verringert. Dies lässt sich dem obengesagten entsprechend erreichen, indem die Anteile absorbierten und reflektierten Lichts minimiert werden. Daher besteht die Notwendigkeit, den Brechungsindex des Klebers demjenigen des zu fügenden optischen Bauteils anzupassen.

Neben der Verklebung von optisch aktiven Folien auf LC-Displays existieren aber auch noch eine Vielzahl anderer Anwendungen, z.B. auch für den Augenbereich, die zusätzliche Anforderungen an den Kleber stellen.

Generell können zur Verklebung zwar Flüssigkleber (z.B. erhältlich von der Fa. Norland) eingesetzt werden, die nach der Aushärtung einen festen Verbund ausbilden. Flüssigkleber besitzen aber den Nachteil, dass zum einen die zu verklebende optische Folie oder das Glas mit Lösemitteln in Kontakt tritt, was in einigen Fällen vermieden werden soll.

5 Des weiteren benötigen Flüssigkleber als inhärenten Nachteil gegenüber Haftklebmassen viel Zeit für den Trocknungs- bzw. Aushärtungsvorgang.

Haftklebmassen müssen durch ihre inhärente Klebrigkeit eine relativ geringe Glasübergangstemperatur besitzen. Dies limitiert den Aromatenanteil und somit den maximalen Brechungsindex.

10

Dennoch existieren verschiedene Haftklebmassentypen, die sehr hohe Brechungsindizes erreichen. Silikonkautschuke sind hier sehr gut geeignet (US 4,874,671) sind aber aus Kostengründen häufig nicht einsetzbar.

In US 5,639,530 werden weiterhin Styrol-Diene, Blockcopolymere zur Verklebung von reflektierenden Materialien eingesetzt. In US 6,266,166 wird ein Acrylathaftklebeband zur Herstellung von Hologrammen eingesetzt. Hier wird durch Harzzusatz eines hochtransparenten und mit einem hohen Brechungsindex ausgestatteten Harzes der Brechungsindex auf etwa 1,52 angehoben. Nachteilig ist aber wiederum der Harzzusatz, der das Foggingverhalten der Acrylathaftklebmasse bedeutend verschlechtert. Dies gilt auch für die

15

20 anderen Zusätze, wie z.B. Aromaten oder halogenhaltige Verbindungen.

Aufgabe der Erfindung ist es, hochtransparente Haftklebmassen mit guten Haftklebeeigenschaften auf Basis einer großen Auswahl von Monomeren auf Acrylatbasis zur Verfügung zu stellen, wobei die Haftklebmassen insbesondere ein geringes Fogging- und/oder Ausgasungsverhalten aufweisen.

25

Gelöst werden kann die Aufgabe überraschend und nicht vorhersehbar durch die Herstellung von Haftklebmassen auf Blockcopolymerbasis, bei denen einzelne Polymerblöcke und/oder Copolymerblöcke unterschiedliche Brechungsindizes aufweisen.

Die Erfindung betrifft dementsprechend Haftklebmassen auf Basis eines oder mehrerer Blockcopolymere, wobei zumindest ein Blockcopolymer zumindest teilweise auf Basis von (Meth-)Acrylsäurederivaten zusammengesetzt ist, wobei das zumindest eine Blockcopolymer mindestens die Einheit P(A)-P(B)-P(A) aus wenigstens einem Polymerblock P(B) und wenigstens zwei Polymerblöcken P(A) aufweist, wobei

30

35

- P(A) unabhängig voneinander Homo- oder Copolymerblöcke mindestens zu 75 Gew.-% aus Monomeren der Gruppe A repräsentieren, wobei die (Co-)Polymerblöcke P(A) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von 0 °C bis + 175 °C aufweisen,
- P(B) einen Homo- oder Copolymerblock aus Monomeren der Gruppe B repräsentiert, wobei der (Co-)Polymerblock P(B) eine Erweichungstemperatur im Bereich von - 130 °C bis + 10 °C aufweist,
- die (Co-)Polymerblöcke P(A) und P(B) bei 25 °C nicht homogen miteinander mischbar sind,

dadurch gekennzeichnet, dass

- die Haftklebmasse einen Brechungsindex $n_{d,H}$ von $n_{d,H} \geq 1,52$ bei 25 °C aufweist,
- zumindest einer der (Co-)Polymerblöcke P(A) einen Brechungsindex $n_{d,A}$ von $n_{d,A} \geq 1,58$ bei 25 °C aufweisen,
- der (Co-)Polymerblock P(B) einen Brechungsindex $n_{d,B}$ von $n_{d,B} \geq 1,43$ bei 25 °C aufweist.

Somit ist es erstmals möglich, den Brechungsindex einer Acrylathaftklebmasse durch die Wahl der Monomere vor der Polymerisation und eine geeignet gewählte Polymerisationsweise (nämlich durch Herstellung von Blockcopolymeren) weitgehend frei zu steuern und dabei hinreichend hohe Brechungsindizes zu erzielen, ohne dabei bei den gewünschten Haftklebeeigenschaften des Produktes Abstriche hinnehmen zu müssen. Die Erfindung bietet den Vorteil, für die Erzielung eines gewünschten Brechungsindex nicht auf die Zumischung weiterer Komponenten angewiesen zu sein, sondern die Beimischung derartiger Komponenten in Abhängigkeit der gewünschten Haftklebeeigenschaften frei wählen zu können.

Durch die erfindungsgemäßen Haftklebmassen lassen sich somit eine großen Anzahl von Monomeren für die Synthese einer Haftklebmasse mit hohem Brechungsindex nutzen, so dass eine breite Palette von Haftklebeeigenschaften durch die chemische Zusammenstellung eingestellt werden kann; weiterhin ergibt sich der Vorteil, dass hoch kohäsive Haftklebmassenschichten ohne zusätzliche Vernetzungsschritte im Prozess hergestellt werden können.

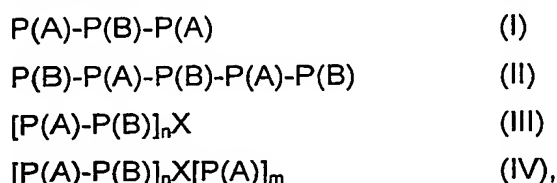
Für die Erfindung kann es von besonderem Vorteil sein, wenn alle (Co-)Polymerblöcke P(A) jeweils einen Brechungsindex $n_{d,A}$ von $n_{d,A} \geq 1,58$ bei 25 °C aufweisen.

Im erfindungsgemäßen Sinne ist es weiterhin von Vorteil, wenn das beziehungsweise die Blockcopolymere zumindest zu 50 Gew.-% in der Haftklebemasse vorliegen.

- 5 Der Brechungsindex n_d ist nach dem Snelliusschen Brechungsgesetz definiert und hängt von der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts und von der Temperatur ab. Er wird in dieser Schrift als derjenige Wert verstanden, der bei $T = 20\text{ °C}$ und weißem Licht ($\lambda = 550\text{ nm} \pm 150\text{ nm}$) gemessen wird.
- 10 Im weiteren werden die Polymerblöcke P(A) auch als Hartblöcke und die Polymerblöcke P(B) als Elastomerblöcke bezeichnet.
- Unter Erweichungstemperatur wird bei amorphen Systemen die Glasübergangstemperatur und bei semikristallinen Systemen die Schmelztemperatur verstanden. Glasktemperaturen werden als Ergebnisse aus quasistationären Verfahren wie z.B. Differential Scanning Calometry (DSC) angegeben.
- 15

Als im erfinderischen Sinne besonders vorteilhaft haben sich Haftklebemassen herausgestellt, die einen Brechungsindex n_d von nicht weniger als 1,52 besitzen und bei denen der Aufbau des Blockcopolymers / der Blockcopolymere durch eine oder mehrere der folgenden allgemeinen Formeln beschrieben werden kann:

20



- 25 wobei $n = 3$ bis 12, $m = 3$ bis 12 und X eine multifunktionelle Verzweigungseinheit darstellt, also ein chemisches Bauelement, über das verschiedene Polymerarme miteinander verknüpft sind, wobei weiterhin die Polymerblöcke P(A) unabhängig voneinander Homo- oder Copolymerblöcke mindestens zu 75 Gew.-% aus Monomeren der Gruppe A repräsentieren, wobei die Polymerblöcke P(A) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich
- 30 von 0 °C bis $+175\text{ °C}$ aufweisen und einen Brechungsindex $n_{d,A}$ von nicht weniger als 1,58 besitzen, und wobei die Polymerblöcke P(B) unabhängig voneinander Homo- oder Copolymerblöcke aus Monomeren der Gruppe B repräsentieren, wobei die Polymerblöcke P(B) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von -130 °C bis $+10\text{ °C}$ aufweisen und einen Brechungsindex $n_{d,B}$ von nicht weniger als 1,43 besitzen.

Bei den Polymerblöcken P(A), wie sie im Hauptanspruch oder in den vorteilhaften Ausführungsformen beschrieben sind, kann es sich um Polymerketten einer einzigen Monomersorte aus der Gruppe A oder um Copolymere aus Monomeren verschiedener Strukturen aus der Gruppe A handeln, gegebenenfalls um Copolymere mindestens zu 75 Gew.-% aus Monomeren der Gruppe A und zu bis zu 25 Gew.-% aus Monomeren der Gruppe B. Insbesondere können die eingesetzten Monomere aus der Gruppe A in ihrer chemischen Struktur und/oder in der Seitenkettenlänge variieren. Die Polymerblöcke umfassen somit die Spanne zwischen vollkommen homogenen Polymeren über Polymere aus Monomeren gleicher chemischer Grundstruktur, aber unterschiedlicher Kettenlänge und solchen gleicher Kohlenstoffzahl, aber unterschiedlicher Isomerie bis hin zu statistisch polymerisierten Blöcken aus unterschiedlich langen Monomeren mit unterschiedlicher Isomerie aus der Gruppe A. Das entsprechende gilt für die Polymerblöcke P(B) bezüglich der Monomere aus der Gruppe B.

Im Sinne dieser Schrift soll der Begriff „Polymerblöcke“ somit sowohl Homo- als auch Copolymerblöcke einschließen, soweit nicht etwas anderes im Einzelfall spezifiziert wird.

Die Einheit P(A)-P(B)-P(A) kann dabei sowohl symmetrisch [entsprechend $P^1(A)$ -P(B)- $P^2(A)$ mit $P^1(A) = P^2(A)$] als auch unsymmetrisch [etwa entsprechend der Formel $P^3(A)$ -P(B)- $P^4(A)$ mit $P^3(A) \neq P^4(A)$, wobei aber sowohl $P^3(A)$ als auch $P^4(A)$ jeweils Polymerblöcke im Sinne der Definition für P(A) seien] aufgebaut sein.

Eine vorteilhafte Ausführung ist es, wenn die Blockcopolymere einen symmetrischen Aufbau derart aufweisen, dass in der Kettenlänge und/oder der chemischen Struktur identische Polymerblöcke P(A) und/oder dass in der Kettenlänge und/oder der chemischen Struktur identische Polymerblöcke P(B) vorliegen.

$P^3(A)$ und $P^4(A)$ können sich insbesondere in ihrer chemischen Zusammensetzung und/oder ihrer Kettenlänge unterscheiden.

Ausgangsmonomeren der Gruppe A für die Polymerblöcke P(A) werden bevorzugt derart ausgewählt, dass die resultierenden Polymerblöcke P(A) mit den Polymerblöcken P(B) nicht mischbar sind und dementsprechend Mikrophasenseparation eintritt.

Vorteilhaft liegen die typischen Domänengrößen bei kleiner 400 nm, mehr bevorzugt bei kleiner 200 nm.

Geeignete Monomere der Gruppe A enthalten eine C=C-Doppelbindung, insbesondere eine oder mehrere Vinylgruppen im eigentlichen Sinne und/oder vinylähnliche Gruppen. Als vinylähnliche Gruppen werden hier solche Gruppen bezeichnet, bei der die Wasserstoffatome der ungesättigten C-Atome teilweise oder vollständig durch organische und/oder anorganische Reste substituiert sind. In diesem Sinne zählen auch Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder deren Derivate zu den vinylähnliche Gruppen aufweisenden Verbindungen. Vorstehende Verbindungen werden im weiteren zusammenfassend als Vinylverbindungen bezeichnet.

Vorteilhafte Beispiele für Verbindungen, welche als Monomere der Gruppe A eingesetzt werden, sind Vinylaromaten, die als Polymerisate einen Brechungsindex von nicht weniger als 1,58 bei 25 °C besitzen. Konkrete Monomere, deren Aufzählung aber nur beispielhaft ist, sind z.B. Styrol, α -Methylstyrol, o-Methylstyrol, o-Methoxystyrol, p-Methoxystyrol oder 4-Methoxy-2-methylstyrol.

Weiterhin lassen sich als Monomere der Gruppe A vorteilhaft Acrylate, wie z.B. mit Acrylat terminiertes Polystyrol oder α -Bromphenylacrylat, einsetzen, und/oder Methacrylate, wie z.B. mit Methacrylat terminiertes Polystyrol (beispielsweise Methacromer PS 12 der Fa. Polymer Chemistry Innovations), 1,2-Diphenylethylmethacrylat, Diphenylmethylmethacrylat, o-Chlorbenzylmethacrylat, p-Bromphenyl-methacrylat, und/oder Acrylamide, wie z.B. N-Benzylmethacrylamid.

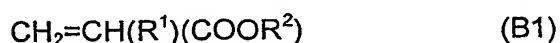
Die Monomere können auch in Gemischen miteinander eingesetzt werden. Da zur Erzielung eines Brechungsindex n_d von nicht weniger als 1,58 für die Polymerblöcke P(A) auch Monomergemische eingesetzt werden können, kann auch eine oder mehrere Komponenten als Homopolymer einen Brechungsindex n_d von kleiner 1,58 bei 25 °C besitzen. Konkrete Beispiele für derartige Comonomere ohne Anspruch auf Vollständigkeit sind o-Cresylmethacrylat, Phenylmethacrylat, Benzylmethacrylat oder o-Methoxyphenylmethacrylat.

Weiterhin können die Polymerblöcke P(A) aber auch derart als Copolymere aufgebaut sein, dass sie zu mindestens 75 % aus den vorstehenden Monomeren der Gruppe A oder einem Gemisch dieser Monomere bestehen können, was zu einer hohen Erweichungstemperatur führt, aber bis zu 25 % auch Monomere der Gruppe B enthalten können, was zu einer Erniedrigung der Erweichungstemperatur des Polymerblocks P(A) führt. In diesem Sinne seien beispielhaft Alkylacrylate genannt, die entsprechend der Struktur B1 und dem hierzu gesagten definiert sind.

Monomere der Gruppe B für den Elastomerblock P(B) werden vorteilhaft ebenfalls so gewählt, dass sie C=C-Doppelbindungen (besonders Vinylgruppen und vinylähnliche Gruppen) aufweisen, mit der Maßgabe, dass der Polymerblock P(B) einen Brechungsindex $n_{d,B}$ von mindestens 1,43 aufweist.

- 5 Als Monomere der Gruppe B werden vorteilhaft Acrylatmonomere eingesetzt. Hierfür sind prinzipiell alle dem Fachmann geläufigen Acrylatverbindungen, welche sich zur Synthese von Polymeren eignen, einsetzbar. Bevorzugt werden solche Monomere gewählt, welche Glasübergangstemperaturen des Polymerblocks P(B) auch in Kombination mit einem oder mehreren weiteren Monomeren von kleiner +10 °C bedingen. Entsprechend können
10 bevorzugt Vinylmonomere gewählt werden.

Für die Präparation der Polymerblöcke P(B) werden vorteilhaft zu 75 bis 100 Gew.-% Acrylsäure- und/oder Methacrylsäurederivate der allgemeinen Struktur



- 15 eingesetzt, wobei $\text{R}^1 = \text{H}$ oder CH_3 und $\text{R}^2 = \text{H}$ oder lineare, verzweigte oder ringförmige, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffketten mit 1 bis 30, insbesondere mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellt,
und bis zu 25 Gew.-% an Monomeren (B2) aus der Gruppe der Vinylverbindungen, wobei diese Monomere B2 günstigenfalls funktionelle Gruppen enthalten.
20 Die vorstehenden Gewichtsprozentangaben addieren sich bevorzugt zu 100 %, die Summe kann aber auch weniger als 100 Gew.-% betragen, sofern weitere (polymerisierbare) Monomere vorhanden sind.

- Acrylmonomere der Gruppe B, die sehr bevorzugt im Sinne der Verbindung B1 als Komponenten für Polymerblöcke P(B) eingesetzt werden, umfassen Acryl- und Methacrylsäureester mit Alkyl-, Alkenyl- und/oder Alkinygruppen bestehend aus 4 bis 18 C-Atomen. Spezifische Beispiele für entsprechende Verbindungen sind, ohne sich durch diese Aufzählung einschränken zu wollen, n-Butylacrylat, n-Pentylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, n-Nonylacrylat, Laurylacrylat, Stearylacrylat, Stearyl-
30 methacrylat, deren verzweigte Isomere, wie z.B. 2-Ethylhexylacrylat und Isooctylacrylat sowie cyclische Monomere wie z.B. Cyclohexyl- oder Norbornylacrylat und Isobornylacrylat.

- Weiterhin können optional als Monomere B2 für Polymerblöcke P(B) Vinylmonomere aus
35 den folgenden Gruppen eingesetzt werden: Vinylester, Vinylether, Vinylhalogenide, Viny-

lidenhalogenide, sowie Vinylverbindungen, die aromatische Cyclen und Heterocyclen in α -Stellung enthalten. Auch hier seien beispielhaft ausgewählte erfindungsgemäß einsetzbare Monomere genannt: Vinylacetat, Vinylformamid, Vinylpyridin, Ethylvinylether, 2-Ethylhexylvinylether, Butylvinylether, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylnitril.

5

Als besonders bevorzugte Beispiele für vinylgruppenhaltige Monomere im Sinne von B2 für den Elastomerblock P(B) eignen sich weiterhin Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, n-Methylolacrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Allylalkohol, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäure, Benzoinacrylat, acyliertes Benzophenon, Acrylamid und Glycidylmethacrylat, um nur einige zu nennen.

10

Sämtliche einsetzbaren Monomere können ebenfalls in einer halogenierten Form verwendet werden.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfinderischen Haftklebmassen mit einem Brechungsindex nicht weniger als 1,52 enthalten einer oder mehrere der Polymerblöcke eine oder mehrere aufgepfropfte Seitenketten. Dabei kann es sich um Verbindungen handeln, bei denen die Seitenketten durch graft-from- (Aufpolymerisation einer Seitenkette ausgehend von einem bestehenden Polymerrückgrat) oder durch graft-to-Prozesse (Anbindung von Polymerketten an ein Polymerrückgrat über polymeranaloge Reaktionen) erhalten werden.

20

Als Makromonomere aus den Gruppen A und B können insbesondere zur Herstellung von Blockcopolymeren mit Seitenketten derartig funktionalisierte Monomere gewählt werden, die einen graft-from-Prozess zum Aufpfropfen von Seitenketten ermöglichen. Hier sind insbesondere Acrylat- und Methacrylatmonomere zu nennen, die als Funktionalisierung Halogene tragen oder andere funktionellen Gruppen, die beispielsweise einen ATRP-Prozess (Atom Transfer Radical Polymerization) erlauben. In diesem Zusammenhang sei auch die Möglichkeit genannt, über die Zugabe von Makromonomeren während der Polymerisation gezielt Seitenketten in die Polymerketten einzuführen.

25

30

In einer speziellen Ausführung dieser Erfindung sind eine oder mehrere funktionelle Gruppen in die Polymerblöcke P(B) eingebaut, die eine strahlenchemische Vernetzung der Polymerblöcke insbesondere mittels UV-Bestrahlung oder durch Bestrahlung mit

35

schnellen Elektronen erlauben. Als Monomereinheiten der Gruppe B können mit dieser Zielsetzung insbesondere Acrylester genutzt werden, welche einen ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen enthalten, der mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung enthält. Für mit Doppelbindungen modifizierte Acrylate eignen sich besonders vorteilhaft Allylacrylat und acrylierte Zimtsäureester. Neben Acrylmonomeren lassen sich sehr vorteilhaft als Monomere für den Polymerblock P(B) auch Vinylverbindungen mit während der (radikalischen) Polymerisation des Polymerblockes P(B) nicht reagierenden Doppelbindungen einsetzen. Besonders bevorzugte Beispiele für entsprechende Comonomere sind Isopren und/oder Butadien, aber auch Chloropren.

In einer weiteren Ausführungsform der erfinderischen Haftklebmasse sind Polymerblöcke P(A) und/oder P(B) derart funktionalisiert, dass eine thermisch initiierte Vernetzung durchgeführt werden kann. Als Vernetzer können unter anderem in günstiger Weise gewählt werden: Epoxide, Aziridine, Isocyanate, Polycarbodiimide und Metallchelate, um nur einige zu nennen.

Ein bevorzugtes Charakteristikum der erfindungsgemäßen Haftklebmassen ist, dass die Molmasse M_n (Zahlenmittel) zumindest eines der Blockcopolymere, bei mehreren Blockcopolymeren insbesondere aller Blockcopolymere zwischen ca. 10.000 und ca. 600.000 g/mol, bevorzugt zwischen 30.000 und 400.000 g/mol, besonders bevorzugt zwischen 50.000 g/mol und 300.000 g/mol liegt.

Der Anteil der Polymerblöcke P(A) liegt vorteilhaft zwischen 5 und 40 Gewichtsprozent des gesamten Blockcopolymers, bevorzugt zwischen 7,5 und 35 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt zwischen 10 und 30 Gewichtsprozent. Die Polydispersität D des Blockcopolymers liegt bevorzugt bei kleiner 3, gegeben durch den Quotienten aus Massenmittel M_w und Zahlenmittel M_n der Molmassenverteilung. Bei mehreren Blockcopolymeren in der erfindungsgemäßen Haftklebmasse gelten die vorstehenden Angaben für die Anteile und die Polydispersität D vorteilhaft für zumindest eines der Blockcopolymere, bevorzugt jedoch für alle vorhandenen Blockcopolymere.

In einer Weiterentwicklung der Erfindung wird das Verhältnis $V_{A/B}$ [$V_{A/B} = \bar{l}_{P(A)} / \bar{l}_{P(B)}$] der mittleren Kettenlängen $\bar{l}_{P(A)}$ der Polymerblöcke P(A) zu den Kettenlängen $\bar{l}_{P(B)}$ der Polymerblöcke P(B) so gewählt wird, dass die Polymerblöcke P(A) als disperse Phase

(„Domänen“) in einer kontinuierlichen Matrix der Polymerblöcke P(B) vorliegen, insbesondere als kugelförmige oder verzerrt kugelförmige oder zylinderförmige Domänen. Dies ist bevorzugt der Fall bei einem Gehalt an Polymerblöcken P(A) von kleiner als ca. 25 Gew.-%. Die Ausbildung von hexagonal gepackten zylindrischen Domänen der Polymerblöcke P(A) ist ebenfalls im erfinderischen Sinne möglich.

Bei weiteren vorteilhaften Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Haftklebemasse beinhaltet diese einen Blend aus

- zumindest einem Diblockcopolymer mit zumindest einem Triblockcopolymer, oder
- zumindest einem Diblockcopolymer mit zumindest einem sternförmigen Blockcopolymer,
- zumindest einem Triblockcopolymer mit zumindest einem sternförmigen Blockcopolymer,

wobei bevorzugt zumindest eine der vorgenannten Komponenten, vorteilhaft alle Blockcopolymer-Komponenten des Blends solche Blockcopolymere im Sinne der Definition des Hauptanspruchs darstellen.

Besonders bevorzugte Ausführungsformen derartiger Blends sind die folgenden:

Blends der die Abfolge P(A)-P(B)-P(A) enthaltenden Blockcopolymere entsprechend des Hauptanspruchs mit Diblockcopolymeren P(A)-P(B), wobei zur Herstellung der entsprechenden Polymerblöcke P(A) und P(B) die gleichen Monomere wie oben genutzt werden können. Außerdem kann es von Vorteil sein, der aus den Blockcopolymeren, insbesondere aus Triblockcopolymeren (I), oder der aus einem Blockcopolymer/Diblockcopolymer-Blend bestehenden Haftklebemasse zur Verbesserung ihrer

Eigenschaften Polymere P'(A) und/oder P'(B) zuzusetzen.

Dementsprechend betrifft die Erfindung weiterhin Haftklebemassen auf Basis eines Blends zumindest eines Blockcopolymeren, welches einen Brechungsindex n_d bei 25 °C von nicht weniger als 1,52 hat, mit einem Diblockcopolymer P(A)-P(B),

- wobei die Polymerblöcke P(A) der Diblockcopolymere unabhängig voneinander Homo- oder Copolymerblöcke aus den Monomeren der Gruppe A repräsentieren, wobei die Polymerblöcke P(A) der Diblockcopolymere jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von 0 °C bis + 175 °C aufweisen und einen Brechungsindex $n_{d,B}$ von nicht weniger als 1,58 besitzen,

- und wobei die Polymerblöcke P(B) der Diblockcopolymere unabhängig voneinander

Homo- oder Copolymerblöcke aus den Monomeren der Gruppe B repräsentieren,

wobei die Polymerblöcke P(B) der Diblockcopolymere jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von - 130 °C bis + 10 °C aufweisen und einen Brechungsindex $n_{d,A}$ von nicht weniger als 1,43 besitzen,

und/oder mit Polymeren P(A) und/oder P(B),

- 5 - wobei die Polymere P(A) Homo- und/oder Copolymere aus den Monomeren der Gruppe A repräsentieren, wobei die Polymere P(A) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von 0 °C bis + 175 °C aufweisen und einen Brechungsindex $n_{d,A'}$ von nicht weniger als 1,58 besitzen,
- wobei die Polymere P(B) Homo- und/oder Copolymere aus den Monomeren der
- 10 Gruppe B repräsentieren, wobei die Polymere P(B) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von - 130 °C bis + 10 °C aufweisen und einen Brechungsindex $n_{d,B'}$ von nicht weniger als 1,43 besitzen,
- und wobei die Polymere P'(A) beziehungsweise P'(B) bevorzugt mit den Polymerblöcken P(A) beziehungsweise P(B) der Blockcopolymere entsprechend des Haupt-
- 15 anspruchs mischbar sind.

Sofern sowohl Polymere P'(A) und Polymere P'(B) zugemischt sind, werden diese vorteilhaft derart gewählt, dass die Polymere P'(A) und P'(B) nicht homogen miteinander mischbar sind.

20

Als Monomere für die Diblockcopolymere P(A)-P(B), für die Polymere P'(A) beziehungsweise P'(B) werden bevorzugt die bereits genannten Monomere der Gruppen A und B eingesetzt.

- 25 Die Diblockcopolymere weisen bevorzugt eine Molmasse M_n (Zahlenmittel) zwischen 5.000 und 600.000 g/mol, mehr bevorzugt zwischen 15.000 und 400.000 g/mol, besonders bevorzugt zwischen 30.000 und 300.000 g/mol auf. Sie besitzen vorteilhaft eine Polydispersität $D = M_w/M_n$ von nicht mehr als 3. Es ist günstig, wenn der Anteil der Polymerblöcke P(A) in Bezug auf die Zusammensetzung des Diblockcopolymers zwischen 3
- 30 und 50 Gew.-%, bevorzugt zwischen 5 und 35 Gew.-% liegt.

Typische Einsatzkonzentration von Diblockcopolymeren im Blend betragen bis zu 250 Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile Blockcopolymere entsprechend des Hauptanspruchs enthaltend die Einheit P(A)-P(B)-P(A). Die Polymere P'(A) beziehungsweise P'(B) können

35 als Homo- und auch als Copolymere aufgebaut sein. Sie werden entsprechend dem oben

gesagten vorteilhaft derart gewählt, dass sie mit den Polymerblöcken P(A) beziehungsweise P(B) (des Blockcopolymers entsprechend des Hauptanspruchs) verträglich sind. Die Kettenlänge der Polymere P'(A) beziehungsweise P'(B) ist in bevorzugter Weise derart gewählt, dass sie die des mit ihr bevorzugt mischbaren bzw. assoziierbaren Polymerblocks nicht übersteigt, vorteilhaft 10 % niedriger, sehr vorteilhaft 20 % niedriger ist als diese. Der B-Block kann vorteilhaft auch so gewählt werden, dass seine Länge die Hälfte der Blocklänge des B-Blocks des Triblockcopolymers nicht übersteigt.

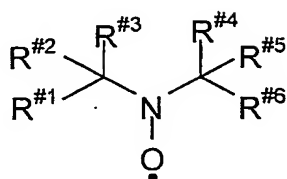
Zur Herstellung der in den erfindungsgemäßen Haftklebmassen eingesetzten Blockcopolymere können prinzipiell alle kontrolliert oder lebend verlaufenden Polymerisationen eingesetzt werden, ebenso auch Kombinationen verschiedener kontrollierter Polymerisationsverfahren. Hierbei seien z.B., ohne den Anspruch auf Vollständigkeit zu besitzen, neben der anionischen Polymerisation die ATRP, die Nitroxid/TEMPO- kontrollierte Polymerisation oder mehr bevorzugt der RAFT-Prozess genannt, also insbesondere solche Verfahren, die eine Kontrolle der Blocklängen, Polymerarchitektur oder auch, aber nicht notwendigerweise, der Taktizität der Polymerkette erlauben.

Radikalische Polymerisationen können in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels oder in Gegenwart von Wasser oder in Gemischen aus organischen Lösungsmitteln und/oder organischer Lösungsmittel mit Wasser oder in Substanz durchgeführt werden. Bevorzugt wird so wenig Lösungsmittel wie möglich eingesetzt. Die Polymerisationszeit für radikalische Prozesse beträgt - je nach Umsatz und Temperatur - typischerweise zwischen 4 und 72 h.

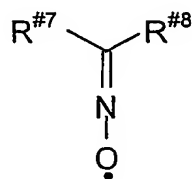
Bei der Lösungsmittelpolymerisation werden als Lösemittel vorzugsweise Ester gesättigter Carbonsäuren (wie Ethylacetat), aliphatische Kohlenwasserstoffe (wie n-Hexan, n-Heptan oder Cyclohexan), Ketone (wie Aceton oder Methylethylketon), Siedegrenzenbenzin, aromatische Lösungsmittel wie Toluol oder Xylol oder Gemische vorgenannter Lösungsmittel verwendet. Für die Polymerisation in wäßrigen Medien beziehungsweise Gemischen aus organischen und wäßrigen Lösungsmitteln werden zur Polymerisation bevorzugt Emulgatoren und Stabilisatoren zugesetzt.

Findet eine Methode der radikalischen Polymerisation Anwendung, werden als Polymerisationsinitiatoren vorteilhaft übliche radikalbildende Verbindungen wie beispielsweise Peroxide, Azoverbindungen und Peroxosulfate eingesetzt. Auch Initiatorengemische eignen sich hervorragend.

Zur Radikalstabilisierung werden in günstiger Vorgehensweise Nitroxide des Typs (NIT 1) oder (NIT 2) eingesetzt:



(NIT 1)



(NIT 2)

wobei $\text{R}^{\#1}$, $\text{R}^{\#2}$, $\text{R}^{\#3}$, $\text{R}^{\#4}$, $\text{R}^{\#5}$, $\text{R}^{\#6}$, $\text{R}^{\#7}$, $\text{R}^{\#8}$ unabhängig voneinander folgende Verbindungen oder Atome bedeuten:

- i) Halogenide, wie z.B. Chlor, Brom oder Iod
- ii) lineare, verzweigte, cyclische und heterocyclische Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, die gesättigt, ungesättigt oder aromatisch sein können,
- iii) Ester $-\text{COOR}^{\#9}$, Alkoxide $-\text{OR}^{\#10}$ und/oder Phosphonate $-\text{PO}(\text{OR}^{\#11})_2$,
wobei $\text{R}^{\#9}$, $\text{R}^{\#10}$ und/oder $\text{R}^{\#11}$ für Reste aus der Gruppe ii) stehen.

Verbindungen der Struktur (NIT 1) oder (NIT 2) können auch an Polymerketten jeglicher Art gebunden sein (vorrangig in dem Sinne, dass zumindest einer der oben genannten Reste eine derartige Polymerkette darstellt) und somit zum Aufbau der Blockcopolymere als Makroradikale oder Makroregler genutzt werden.

Mehr bevorzugt werden kontrollierte Regler für die Polymerisation von Verbindungen des Typs:

- 2,2,5,5-Tetramethyl-1-pyrrolidinyloxyl (PROXYL), 3-Carbamoyl-PROXYL, 2,2-dimethyl-4,5-cyclohexyl-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-Hydroxyimine-PROXYL, 3-Aminomethyl-PROXYL, 3-Methoxy-PROXYL, 3-t-Butyl-PROXYL, 3,4-Di-t-butyl-PROXYL
- 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxyl pyrrolidinyloxyl (TEMPO), 4-Benzoyloxy-TEMPO, 4-Methoxy-TEMPO, 4-Chloro-TEMPO, 4-Hydroxy-TEMPO, 4-Oxo-TEMPO, 4-Amino-TEMPO, 2,2,6,6-Tetraethyl-1-piperidinyloxyl, 2,2,6-Trimethyl-6-ethyl-1-piperidinyloxyl
- N-tert.-Butyl-1-phenyl-2-methyl propyl Nitroxid

- N-tert.-Butyl-1-(2-naphtyl)-2-methyl propyl Nitroxid
 - N-tert.-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid
 - N-tert.-Butyl-1-dibenzylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid
 - N-(1-Phenyl-2-methyl propyl)-1-diethylphosphono-1-methyl ethyl Nitroxid
- 5
- Di-t-Butylnitroxid
 - Diphenylnitroxid
 - t-Butyl-t-amyl Nitroxid

10 US 4,581,429 A offenbart ein kontrolliert radikalisches Polymerisationsverfahren, das als Initiator eine Verbindung der Formel $R'R''N-O-Y$ anwendet, worin Y eine freie radikalische Spezies ist, die ungesättigte Monomere polymerisieren kann. Die Reaktionen weisen aber im allgemeinen geringe Umsätze auf. Besonders problematisch ist die Polymerisation von Acrylaten, die nur zu sehr geringen Ausbeuten und Molmassen abläuft. WO 98/13392 A1 beschreibt offenkettige Alkoxyaminverbindungen, die ein symmetrisches

15 Substitutionsmuster aufweisen. EP 735 052 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung thermoplastischer Elastomere mit engen Molmassenverteilungen. WO 96/24620 A1 beschreibt ein Polymerisationsverfahren, bei dem sehr spezielle Radikalverbindungen wie z. B. phosphorhaltige Nitroxide, die auf Imidazolidin basieren, eingesetzt werden. WO 98/44008 A1 offenbart spezielle Nitroxyle, die auf Morpholinen, Piperazinonen und

20 Piperazindionen basieren. DE 199 49 352 A1 beschreibt heterozyklische Alkoxyamine als Regulatoren in kontrolliert radikalischen Polymerisationen. Entsprechende Weiterentwicklungen der Alkoxyamine bzw. der korrespondierenden freien Nitroxide verbessern die Effizienz zur Herstellung von Polyacrylaten (Hawker, Beitrag zur Hauptversammlung der American Chemical Society, Frühjahr 1997; Husemann, Beitrag zum

25 IUPAC World-Polymer Meeting 1998, Gold Coast).

Als weitere kontrollierte Polymerisationsmethode läßt sich in vorteilhafter Weise zur Synthese der Blockcopolymere die Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) einsetzen, wobei als Initiator bevorzugt monofunktionelle oder difunktionelle sekundäre oder

30 tertiäre Halogenide und zur Abstraktion des(r) Halogenids(e) Cu-, Ni-, Fe-, Pd-, Pt-, Ru-, Os-, Rh-, Co-, Ir-, Ag- oder Au-Komplexe (EP 0 824 111 A1; EP 826 698 A1; EP 824 110 A1; EP 841 346 A1; EP 850 957 A1) eingesetzt werden. Die unterschiedlichen Möglichkeiten der ATRP sind ferner in den Schriften US 5,945,491 A, US 5,854,364 A und US 5,789,487 A beschrieben.

Weiterhin vorteilhaft kann das erfindungsgemäß genutzte Blockcopolymer über eine anionische Polymerisation hergestellt werden. Hier werden als Reaktionsmedium bevorzugt inerte Lösungsmittel verwendet, wie z. B. aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, oder auch aromatische Kohlenwasserstoffe.

5

Das lebende Polymer wird im allgemeinen durch die Struktur $P_L(A)-Me$ repräsentiert, wobei Me ein Metall der Gruppe I des Periodensystems, wie z.B. Lithium, Natrium oder Kalium, und $P_L(A)$ ein wachsender Polymerblock aus den Monomeren A. Die Molmasse des herzustellenden Polymerblocks wird durch das Verhältnis von Initiatorkonzentration zu Monomerkonzentration vorgegeben. Zum Aufbau der Blockstruktur werden zunächst die Monomere A für den Aufbau eines Polymerblocks $P(A)$ hinzugegeben, dann wird anschließend durch Zugabe der Monomere B ein Polymerblock $P(B)$ angeknüpft und nachfolgend durch erneute Zugabe von Monomeren A ein weiterer Polymerblock $P(A)$ polymerisiert, so dass ein Triblockcopolymer $P(A)-P(B)-P(A)$ entsteht. Alternativ kann $P(A)-P(B)-M$ durch eine geeignete difunktionelle Verbindung gekuppelt werden. Auf diesem Weg sind auch sternförmige Multiblockcopolymere nach Formel (II) zugänglich.

10

15

20

Als geeignete Polymerisationsinitiatoren eignen sich z. B. n-Propyllithium, n-Butyllithium, sec-Butyllithium, 2-Naphthyllithium, Cyclohexyllithium oder Octyllithium, wobei diese Aufzählung nicht den Anspruch auf Vollständigkeit besitzt. Ferner sind Initiatoren auf Basis von Seltenerdelement-Komplexen zur Polymerisation von Acrylaten bekannt (Macromolecules, 1995, 28, 7886) und hier einsetzbar.

25

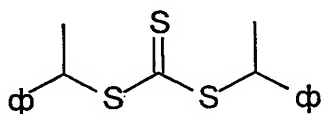
30

Weiterhin lassen sich auch difunktionelle Initiatoren einsetzen, wie beispielsweise 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,4-dilithiobutan oder 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,4-dilithioisobutan. Coinitiatoren lassen sich ebenfalls einsetzen. Geeignete Coinitiatoren sind unter anderem Lithiumhalogenide, Alkalimetallalkoxide oder Alkylaluminium-Verbindungen. In einer sehr bevorzugten Version sind die Liganden und Coinitiatoren so gewählt, dass Acrylatmonomere, wie z. B. n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, direkt polymerisiert werden können und nicht im Polymer durch eine Umesterung mit dem entsprechenden Alkohol generiert werden müssen.

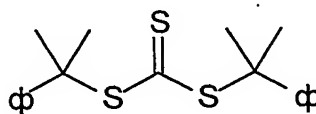
35

Als sehr bevorzugter Herstellprozeß wird eine Variante der RAFT-Polymerisation (reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization) durchgeführt. Der Polymerisationsprozeß ist z. B. in den Schriften WO 98/01478 A1 und WO 99/31144 A1 ausführ-

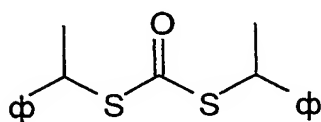
lich beschrieben. Zur Herstellung von Triblockcopolymeren eignen sich besonders vorteilhaft Trithiocarbonate der allgemeinen Struktur $R'''-S-C(S)-S-R'''$ (Macromolecules 2000, 33, 243-245), mittels derer in einem ersten Schritt Monomere für die Endblöcke P(A) polymerisiert werden. In einem zweiten Schritt wird anschließend der Mittelblock P(B) synthetisiert. Nach der Polymerisation der Endblöcke P(A) kann die Reaktion abgebrochen und reinitiiert werden. Ferner kann auch ohne Reaktionsunterbrechung sequentiell polymerisiert werden. In einer sehr vorteilhaften Variante werden beispielsweise die Trithiocarbonate (TTC 1) und (TTC 2) oder die Thioverbindungen (THI 1) und (THI 2) zur Polymerisation eingesetzt, wobei ϕ ein Phenylring, der unfunktionalisiert oder durch Alkyl- oder Arylsubstituenten, die direkt oder über Ester- oder Etherbrücken verknüpft sind, funktionalisiert sein kann, oder eine Cyanogruppe sein kann, oder einen gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Rest sein kann. Der Phenylring ϕ kann optional einen oder mehrere Polymerblöcke, beispielsweise Polybutadien, Polyisopren, Polychloropren oder Poly(meth)acrylat, das entsprechend der Definition für P(A) oder P(B) aufgebaut sein kann, oder Polystyrol tragen, um nur einige zu nennen. Funktionalisierungen können beispielsweise Halogene, Hydroxygruppen, Epoxidgruppen, stickstoff- oder schwefelenthaltende Gruppen sein, ohne daß diese Liste Anspruch auf Vollständigkeit erhebt.



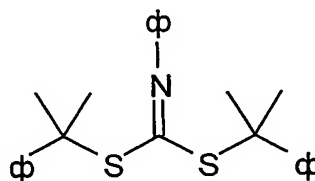
(TTC 1)



(TTC 2)

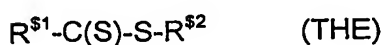


(THI 1)



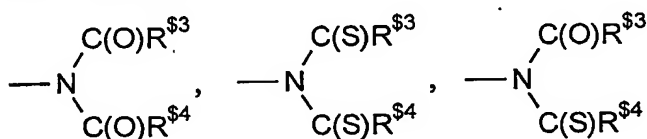
(THI 2)

Außerdem können Thioester der allgemeinen Struktur



zum Einsatz kommen, insbesondere, um asymmetrische Systeme herzustellen. Dabei können R^{s1} und R^{s2} unabhängig voneinander gewählt werden und R^{s1} ein Rest aus einer der folgenden Gruppen i) bis iv) und R^{s2} ein Rest aus einer der folgenden Gruppen i) bis iii) sein kann:

- i) C_1 - bis C_{18} -Alkyl, C_2 - bis C_{18} -Alkenyl, C_2 - bis C_{18} -Alkynyl, jeweils linear oder verzweigt; Aryl-, Phenyl-, Benzyl-, aliphatische und aromatische Heterozyklen.
- ii) $-NH_2$, $-NH-R^{s3}$, $-NR^{s3}R^{s4}$, $-NH-C(O)-R^{s3}$, $-NR^{s3}-C(O)-R^{s4}$, $-NH-C(S)-R^{s3}$, $-NR^{s3}-C(S)-R^{s4}$,



wobei R^{s3} und R^{s4} unabhängig voneinander gewählte Reste aus der Gruppe i) sind.

- iii) $-S-R^{s5}$, $-S-C(S)-R^{s5}$, wobei R^{s5} ein Rest aus einer der Gruppen i) oder ii) sein kann.
- iv) $-O-R^{s6}$, $-O-C(O)-R^{s6}$, wobei R^{s6} ein Rest gewählt aus einer der Gruppen i) oder ii) sein kann.

In Verbindung mit den obengenannten kontrolliert radikalisch verlaufenden Polymerisationen werden Initiatorsysteme bevorzugt, die zusätzlich weitere radikalische Initiatoren zur Polymerisation enthalten, insbesondere thermisch zerfallende radikalbildende Azo- oder Peroxo-initiatoren. Prinzipiell eignen sich hierfür jedoch alle für Acrylate bekannten üblichen Initiatoren. Die Produktion von C-zentrierten Radikalen ist im Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. E19a, S. 60ff beschrieben. Diese Methoden werden in bevorzugter Weise angewendet. Beispiele für Radikalquellen sind Peroxide, Hydroperoxide und Azoverbindungen. Als einige nicht ausschließliche Beispiele für typische Radikalinitiatoren seien hier genannt: Kaliumperoxodisulfat, Dibenzoylperoxid, Cumolhydroperoxid, Cyclohexanonperoxid, Cyclohexylsulfonylacetylperoxid, Di-tert-butylperoxid, Azodiisobutyronitril, Diisopropylpercarbonat, tert-Butylperoctoat, Benzpina-col. In einer sehr bevorzugten Variante wird als radikalischer Initiator 1,1'-Azo-bis-(cyclohexylnitril) (Vazo 88®, DuPont®) oder 2,2-Azo-bis-(2-methylbutannitril) (Vazo 67®,

DuPont®) verwendet. Weiterhin können auch Radikalquellen verwendet werden, die erst unter UV-Bestrahlung Radikale freisetzen.

Beim konventionellen RAFT-Prozess wird zumeist nur bis zu geringen Umsätzen polymerisiert (WO 98/01478 A1), um möglichst enge Molekulargewichtsverteilungen zu realisieren. Durch die geringen Umsätze lassen sich diese Polymere aber nicht als Haftklebmassen und insbesondere nicht als Schmelzhaftkleber einsetzen, da der hohe Anteil an Restmonomeren die klebtechnischen Eigenschaften negativ beeinflusst, die Restmonomere im Aufkonzentrationsprozeß das Lösemittelrecyclat verunreinigen und die entsprechenden Selbstklebebänder ein sehr hohes Ausgasungsverhalten zeigen würden.

Das Lösemittel wird bevorzugt in einem Aufkonzentrationsextruder unter vermindertem Druck abgezogen, wozu beispielsweise Ein- oder Doppelschneckenextruder eingesetzt werden können, die bevorzugt das Lösemittel in verschiedenen oder gleichen Vakuumstufen abdestillieren und über eine Feedvorwärmung verfügen.

Den blockcopolymerhaltigen Haftklebmassen können optional Klebharze beigemischt werden. Prinzipiell lassen sich alle in dem entsprechenden Polyacrylatmittelblock P(B) löslichen Harze verwenden. Geeignete Klebharze umfassen unter anderem Kolophonium und Kolophoniumderivate (Kolophoniumester, auch durch z. B. Disproportionierung oder Hydrierung stabilisierte Kolophoniumderivate), Polyterpenharze, Terpenphenolharze, Alkylphenolharze, aliphatische, aromatische und aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffharze, um nur einige zu nennen. Vorrangig werden Harze gewählt, die vorzugsweise mit dem Elastomerblock verträglich sind. Der Gewichtsanteil der Harze am Blockcopolymer beträgt typischerweise bis zu 40 Gew.-%, mehr bevorzugt bis zu 30 Gew.-%.

Für spezielle Ausführungsformen der Erfindung können auch Harze verwendet werden, die mit dem Polymerblock P(A) verträglich sind.

Weiterhin können optional Weichmacher (Plastifizierungsmittel), Füllstoffe (z. B. Fasern, Ruß, Zinkoxid, Titandioxid, Kreide, Voll- oder Hohlglaskugeln, Mikrokugeln aus anderen Materialien, Kieselsäure, Silikate), Keimbildner, Blähmittel, Compoundierungsmittel und/oder Alterungsschutzmittel, z. B. in Form von primären und sekundären Antioxidantien oder in Form von Lichtschutzmitteln zugesetzt werden.

Generell ist bei den Zusatzstoffen, wie Harzen, Hilfsstoffen und Weichmachern zu beachten, dass diese das Ausgasungsverhalten nicht verschlechtern. Es sollten somit

bevorzugt Substanzen eingesetzt werden, die auch unter hoher Temperaturbelastung eine sehr geringe Flüchtigkeit besitzen. Bei der Verwendung von Additiven und Zusatzstoffen ist darauf zu achten, dass im Falle einer auftretenden Mehrphasigkeit die typischen Domänengrößen bei kleiner 400 nm, mehr bevorzugt bei kleiner 200 nm liegen.

5

Bevorzugt wird die innere Festigkeit (Kohäsion) der Haftklebemasse durch die physikalische Vernetzung der Polymerblöcke P(A) erzeugt. Die so erhaltene physikalische Vernetzung ist typischerweise thermoreversibel. Für eine nichtreversible Vernetzung können die Haftklebemassen zusätzlich chemisch vernetzt werden. Hierzu können die acrylat-

10 blockcopolymerhaltigen Haftklebemassen optional verträgliche Vernetzersubstanzen enthalten. Als Vernetzer eignen sich z. B. Metallchelate, multifunktionelle Isocyanate, multifunktionelle Amine oder multifunktionelle Alkohole. Auch multifunktionelle Acrylate lassen sich vorteilhaft als Vernetzer für eine actinische Bestrahlung verwenden.

15 Zur optionalen Vernetzung mit W-Licht werden den polyacrylathaltigen Blockcopolymeren, welche in den erfindungsgemäßen Systemen zum Einsatz kommen, UV-absorbierende Photoinitiatoren zugesetzt. Nützliche Photoinitiatoren, welche sehr gut zu verwenden sind, sind Benzoinether, wie z. B. Benzoinmethylether und Benzoinisopropylether, substituierte Acetophenone, wie z. B. 2,2-Diethoxyacetophenon (erhältlich

20 als Irgacure 651 von Fa. Ciba Geigy®), 2,2-Dimethoxy-2-phenyl-1-phenylethanon, Dimethoxyhydroxyacetophenon, substituierte α -Ketole, wie z. B. 2-Methoxy-2-hydroxypropiophenon, aromatische Sulfonylchloride, wie z. B. 2-Naphthylsulfonylchlorid, und photoaktive Oxime, wie z. B. 1-Phenyl-1,2-propandion-2-(O-ethoxycarbonyl)oxim.

25

Die oben erwähnten und weitere einsetzbare Photoinitiatoren und andere vom Typ Norrish-I oder Norrish-II können folgenden Reste enthalten: Benzophenon-, Acetophenon-, Benzil-, Benzoin-, Hydroxyalkylphenon-, Phenylcyclohexylketon-, Anthrachinon-, Trimethylbenzoylphosphinoxid-, Methylthiophenylmorpholinketon-, Aminoketon-, Azoben-

30 zoin-, Thioxanthon-, Hexarylbisimidazol-, Triazin-, und/oder Fluorenon, wobei jeder dieser Reste zusätzlich mit einem oder mehreren Halogenatomen und/oder einer oder mehreren Alkyloxygruppen und/oder einer oder mehreren Aminogruppen oder Hydroxygruppen substituiert sein kann. Ein repräsentativer Überblick wird von Fouassier: „Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications“, Hanser-Verlag,

35 München 1995, gegeben. Ergänzend kann Carroy et al. in „Chemistry and Technology of

UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints", Oldring (Hrsg.), 1994, SITA, London zu Rate gezogen werden.

Prinzipiell ist es auch möglich, die erfindungsgemäß eingesetzten Haftklebmassen mit Elektronenstrahlen zu vernetzen. Typische Bestrahlungsvorrichtungen, die zum Einsatz
5 kommen können, sind Linearkathodensysteme, Scannersysteme bzw. Segmentkathodensysteme, sofern es sich um Elektronenstrahlbeschleuniger handelt. Eine ausführliche Beschreibung des Standes der Technik und die wichtigsten Verfahrensparameter findet man bei Skelhorne, Electron Beam Processing, in Chemistry and Technology of UV and
10 EB formulation for Coatings, Inks and Paints, Vol. 1, 1991, SITA, London. Die typischen Beschleunigungsspannungen liegen im Bereich zwischen 50 kV und 500 kV, vorzugsweise 80 kV und 300 W. Die angewandten Streudosen bewegen sich zwischen 5 bis 150 kGy, insbesondere zwischen 20 und 100 kGy.

Sehr vorteilhaft verwendbar sind die erfindungsgemäßen Haftklebmassen für ein- oder
15 doppelseitig mit Klebmasse ausgerüstete Haftklebesysteme; so beispielsweise für Pads, Etiketten, Klebestreifen, Klebefolien etc, wobei die Haftklebesysteme mit oder ohne Träger vorgesehen sein können und ein-, zwei- oder mehrlagig gestaltet sein können.

Die erfindungsgemäßen Haftklebmassen lassen sich besonders hervorragend für ein- oder doppelseitige Klebebänder verwenden, insbesondere auch für reversible (rückstandsfrei wiederlösbare) Systeme. Beispiele für die vorteilhafte Verwendung der erfindungsgemäßen Haftklebmasse werden nachstehend aufgezeigt.
20

Die erfindungsgemäßen Haftklebebänder können insbesondere wie folgt aufgebaut sein:

- a) einschichtige Klebstofffolien bestehend aus einer Haftklebeschicht aus einer erfindungsgemäßen Haftklebmasse
25
- b) mehrschichtige Klebstofffolien, welche als Haftklebeschicht ein- oder beidseitig zumindest eine erfindungsgemäße Haftklebmasse nutzt.

a) Einschichtige Produktaufbauten

30 Auf Grund der hohen Kohäsion der Acrylatblockcopolymere können acrylatblockcopolymerhaltige Selbstklebestreifen oder -folien aus einer Einzelschicht a (Fig. 1) mit einer Dicke von bis zu mehreren Millimetern hergestellt werden. Infolge der intrinsischen UV-Stabilität benötigen entsprechende Selbstklebestreifen/-folien keine oder nur sehr geringe Mengen an Lichtschutzmitteln. Wasserklar transparente Ausführungsformen hoher Lichtstabilität sind daher leicht zugänglich. Die Haftklebmassen
35

können auf für Haftklebebander geläufige Folien, wie z.B. Polyester, PET, PE, PP, BOPP, Polyamid, Polyimid, Polyurethane, PVC, auf Vliese, auf Schäume oder auf Gewebe und Gewebefolien beschichtet werden. Zur Herstellung von Transfer-Tapes werden die erfindungsgemäßen Haftklebemassen auf Trennpapier (Glassine, HDPE, LDPE) beschichtet. Weiterhin können die Trägermaterialien optische Effekte, z.B. Strukturierung oder Colorierung oder durch Hologramme, besitzen. Ein konkretes Beispiel sind z.B. retroflektierende Systeme, wie sie z.B. in US 5,639,530 beschrieben werden. Weitere geeignete Trägermaterialien für einseitige Haftklebebander sind z.B. in US 3,140,340, US 3,648,348, US 4,576,850, US 4,588,258, US 4,775,219, US 4,801,193, US 4,805,984, US 4,895,428, US 4,906,070, US 4,938,563, US 5,056,892, US 5,138,488, US 5,175,030 und US 5,183,597 beschrieben. Im Sinne dieser Anmeldung ist die Verwendung transparenter Träger zu bevorzugen, aber nicht notwendig.

15 b) Mehrschichtaufbauten

Des weiteren können basierend auf die erfindungsgemäßen Haftklebemassen mehrschichtige Selbstklebestreifen/-folien hergestellt werden, z. B. zweischichtige, dreischichtige oder auch Multischichtsysteme.

In der einfachsten Ausführung wird mit der erfindungsgemäßen Haftklebemasse ein doppelseitiges Haftklebeband aufgebaut, wobei als Trägermaterial wiederum die unterschiedlichsten Folien, wie z.B. Polyester, PET, PE, PP, BOPP, Polyamid, Polyimid, Polyurethane oder PVC eingesetzt werden können. Auch Vliese, Schäume, Gewebe oder Gewebefolien lassen sich als Trägermaterialien zu doppelseitigen Beschichtungen einsetzen. Zur Aufrollung zum Haftklebeband werden die doppelseitigen Haftklebebander bevorzugt mit einem Trennpapier eingedeckt. Als Trennpapiere eignen sich Glassine-, HDPE- oder LDPE-Liner, die in einer bevorzugten Auslegung einen abgestuften Release besitzen. Weiterhin lassen sich als Träger- und Stabilisierungsfolie wiederum Folien einsetzen, die ebenfalls einen hohen Brechungsindex n_d von nicht weniger als 1,52 bei 25 °C besitzen. Die Folien können ebenfalls zur Erfüllung bestimmter optischer Effekte strukturiert und/oder gefärbt sein.

Die erfindungsgemäßen Haftklebemassen (insbesondere auf Selbstklebebandern) lassen sich bevorzugt zur Verklebung von optisch transparenten Substraten verwenden. So lassen sich z.B. für den Außenbereich Glasscheiben verkleben, wobei die Transparenz erhalten bleibt. Dies ist auch der Fall bei großen Temperaturschwankungen, insbeson-

dere bei hohen Temperaturen, wenn konventionelle Haftklebmassen durch Ihren Harzanteil ein Foggingverhalten aufweisen. Auch im elektronischen Bereich lassen sich die erfindungsgemäßen Haftklebmassen sehr vorteilhaft einsetzen. Auch hier erfordert die Anwendung ein geringes Ausgasungsverhalten und kein Fogging, da diese Bestandteile die elektrische Funktion beeinflussen können. Sehr vorteilhaft werden die erfinderischen Haftklebmassen und Haftklebebänder zur Verklebung in Displays eingesetzt.

Vorteilhafte erfindungsgemäße Haftklebmassen weisen sehr geringe Ausgasungswerte und ein nicht detektierbares Foggingverhalten auf. Gegenstand der Erfindung ist daher weiter die Verwendung der erfindungsgemäßen Haftklebmassen für Selbstklebprodukte, insbesondere für ein- oder doppelseitige Selbstklebebänder, bei welchen

- einen Ausgasungswert von nicht mehr als 250 µg/g, bevorzugt von nicht mehr als 200 µg/g, sehr bevorzugt von nicht mehr als 150 µg/g aufweisen, derart gemessen, dass eine 40 cm² große Probenfläche einer mit der Haftklebmasse (Masseauftrag 50 g/m²) beschichteten PET-Folie für eine Stunde bei 100 °C und Normaldruck ausgeheizt und die leichtflüchtigen Bestandteile über GC-MS bestimmt werden (Test D), und/oder
- einen Foggingwert von nicht weniger als 98 % aufweisen, derart gemessen, dass eine 50 cm² große Probe (Masseauftrag 50 g/cm² auf PET-Folie) eines mit der Haftklebmasse ausgerüsteten einseitigen Haftklebebandes für drei Stunden bei 100 °C und Normaldruck ausgeheizt wird und der sich auf einer Glasscheibe abscheidende Niederschlag als 60°-Reflektometerwert gemäß DIN 75201 Variante A erfasst wird, wobei der Fogging-Wert als Quotient dieses Messwertes und dem 60°-Reflektometerwert der niederschlagsfreien Glasscheibe und in Prozent angegeben wird (Test G).

Sehr bevorzugt erfüllen auch die mit den Klebmassen ausgerüsteten Klebebänder insgesamt noch diese Grenzwerte, weisen also einen Ausgasungswert von nicht mehr als nicht mehr als 250 µg/g, bevorzugt von nicht mehr als 200 µg/g, sehr bevorzugt von nicht mehr als 150 µg/g und/oder Foggingwert von nicht weniger als 98 % auf.

PrüfmethodenA. Brechungsindex

- Der Brechungsindex der Haftklebmasse wurde in einem 25 µm dicken Film mit dem Optronic Meßgerät der Fa. Krüss bei 25 °C und weißem Licht ($\lambda = 550 \text{ nm} \pm 150 \text{ nm}$) nach dem Abbeschen Prinzip gemessen. Zur Temperaturstabilisierung wurde das Gerät in Verbindung mit einem Thermostaten der Fa. Lauda betrieben.

B. Klebkraft

- Die Prüfung der Schälfestigkeit (Klebkraft) erfolgte gemäß PSTC-1. Auf eine 23 µm dicke PET-Folie wird eine 100 µm dicke Haftklebeschicht aufgebracht. Ein 2 cm breiter Streifen dieses Musters wird auf eine Stahlplatte durch dreimaliges doppeltes Überrollen mittels einer 2 kg Rolle verklebt. Die Platte wird eingespannt und der Selbstklebestreifen über sein freies Ende an einer Zugprüfmaschine unter einem Schälwinkel von 180° mit einer Geschwindigkeit von 300 mm/min abgezogen.

C. Gelpermeationschromatographie (GPC)

- Die Bestimmung der mittleren Molekulargewichte M_w und M_n und der Polydispersität D erfolgte durch Gelpermeationschromatographie. Als Eluent wurde THF mit 0,1 Vol.-% Trifluoressigsäure eingesetzt. Die Messung erfolgte bei 25 °C. Als Vorsäule wurde PSS-SDV, 5 µ, 10^3 Å , ID 8,0 mm x 50 mm verwendet. Zur Auftrennung wurden die Säulen PSS-SDV, 5 µ, 10^3 sowie 10^5 und 10^6 mit jeweils ID 8,0 mm x 300 mm eingesetzt. Die Probenkonzentration betrug 4 g/l, die Durchflussmenge 1,0 ml pro Minute. Es wurde gegen Polystyrol-Standards gemessen.

D. Ausgasungsverhalten

- Die Klebmassen wurden auf PET-Folie im Hotmeltverfahren beschichtet. Der Masseauftrag betrug ca. 50 g/m². Nach oder vor der UV-Bestrahlung wurde eine etwa 40 cm² große Probenfläche aus dem Lappenmuster ausgeschnitten, mit Glasperlen (Durchmesser: 60 – 80 µm) bestreut und zusammengerollt in ein 25 ml Headspace-Gläschen überführt. Die Probe wurde 1 h bei 100 °C bei Normaldruck ausgeheizt und abschließend die leichtflüchtigen Bestandteile aus dem Dampfraum in den GC injiziert.

Die leichtflüchtigen Bestandteile wurden über GC-MS ermittelt. Als Messgeräte wurden verwendet:

- GC: Hewlett Packard HP 5890 SERIES 11 MS; Hewlett Packard HP 5989 A

Zur Messung wurde eine DB-5 Säule mit 60 m Länge, 0,25 mm Innendurchmesser und 1 µm Filmdicke eingebaut. Die Messung erfolgte mit einem Temperaturprogramm 50 °C (3 min.) - 150 °C/min - 260 °C (2 min.). Als Trägergas wurde Wasserstoff (90 kPa) mit einem Strom von 1 ml/min benutzt. Das Splitverhältnis betrug 1:10. Der Test gilt als erfüllt, wenn die Menge der flüchtigen Anteile 250 µg/g nicht überschreitet.

E. Lichtbeständigkeit

Ein einseitig haftklebriges Haftklebebandmuster der Größe 4 x 20 cm² wird zur Hälfte mit einem Pappstreifen abgedeckt und dann 300 h mit Osram Ultra Vitalux 300 W Lampen in einem Abstand von 50 cm bestrahlt. Nach der Bestrahlung wird der Pappstreifen entfernt und die Verfärbung optisch beurteilt.

Der Test wird bestanden, wenn die Prüfstreifen nur geringe oder gar keine unterschiedlichen Verfärbungen aufweisen und die haftklebrigen Eigenschaften erhalten bleiben.

F. Transmission

Die Transmission wurde im Wellenlängenbereich von 190 bis 900 nm mit einem Uvikon 923 der Fa. Biotek Kontron an einem auf 50 µm Polyolefinfolie aufgetragenen 100 µm dicken Probenfilm und gegen eine unbeschichtete Polyolefinfolienreferenz gemessen.

G. Foggingtest

Die Prüfung erfolgt in Entsprechung zur DIN 75201, Verfahren A. Die genaue Ausführung der Versuche mitsamt den zu verwendenden Prüfapparaturen ist in der DIN 75201 ausführlich dargelegt. Der Inhalt dieser Norm soll daher zur Offenbarung dieser Anmeldung zählen.

Die Probe (50 cm² einer einseitig mit der Haftklebemasse beschichteten PET-Folie, Masseauftrag von 50 g/m²) wird auf den Boden eines Bechers aus Glas ohne Ausguss mit festgelegten Maßen (entsprechend DIN 75201: Außendurchmesser 90 mm, Höhe 190 mm, Wandstärke 3,2 mm) gebracht. Der Becher wird mit einer Glasplatte abgedeckt, an der flüchtige Bestandteile aus der Probe kondensieren können. Diese Glasplatte wird gekühlt.

Der so vorbereitete Becher wird drei Stunden in einen auf Prüftemperatur von (100 ± 0,3) °C befindlichen Badthermostaten hineingestellt. Auf der Glasplatte, mit der

der Behälter geschlossen wird, setzt sich bei diesem Vorgang ein Niederschlag ab, der die Lichtdurchlässigkeit der Glasplatte verändert.

Die Wirkung des Fogging-Niederschlags auf der Glasplatte wird durch die Messung der 60°-Reflektometerwerte erfasst. Als Bezug dienen dabei die 60°-Reflektometerwerte derselben Glasplatte ohne Niederschlag, die vor dem Versuch sorgfältig gereinigt wurde.

Der Foggingwert F ist gemäß DIN 75201 der Quotient in Prozent aus dem 60°-Reflektometerwert einer Glasplatte mit Fogging-Niederschlag und dem 60°-Reflektometerwert derselben Glasplatte ohne Fogging-Niederschlag. Somit ist ein Foggingwert von 10 gleichbedeutend mit einer nur noch 10%igen Lichtdurchlässigkeit der

Glasplatte und damit ein schlechter Foggingwert. Dem entgegen ist ein Foggingwert von 100 optimal, da keine messbaren Ausdünstungen vorhanden sind und ein solcher Artikel als foggingfrei zu bezeichnen ist.

Prüfmusterherstellung

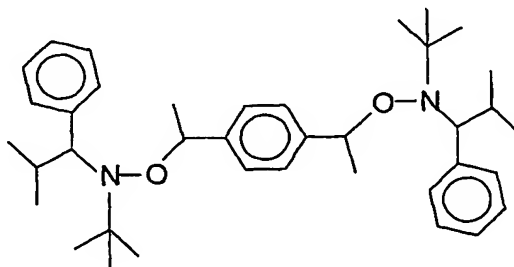
Herstellung eines RAFT-Reglers:

Die Herstellung des Reglers Bis-2,2'-phenylethyltrithiocarbonats (Formel VIII) erfolgte ausgehend von 2-Phenylethylbromid mit Dischwefelkohlenstoff und Natriumhydroxid nach einer Vorschrift von Synth. Comm., 1988, 18 (13), 1531. Ausbeute 72 %. ¹H-NMR (CDCl₃), δ: 7,20-7,40 ppm (m, 10 H); 3,81 ppm (m, 1 H); 3,71 ppm (m, 1 H); 1,59 ppm (d, 3 H); 1,53 ppm (d, 3 H).

Herstellung von Nitroxiden:

(a) Herstellung des difunktionellen Alkoxyamins (NIT 3):

Es wurde analog der Versuchsvorschrift aus Journal of American Chemical Society, 1999, 121(16), 3904 vorgegangen. Als Ausgangsstoffe wurden 1,4-Divinylbenzol und Nitroxid (NIT 4) eingesetzt.

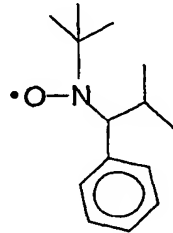


(NIT 3)

(b) Herstellung des Nitroxids (NIT 4) (2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-nitroxid):

Es wurde analog der Versuchsvorschrift aus Journal of American Chemical Society, 1999, 121(16), 3904 vorgegangen.

5



(NIT 4)

15

Herstellung von Polystyrol (POS 1):

In einem für die radikalische Polymerisation konventionellen 2 L Reaktor werden unter Stickstoffatmosphäre 362 g Styrol und 3,64 g Regler Bis-2,2'-phenylethyltrithiocarbonat vorgelegt. Es wird auf 110 °C Innentemperatur erhitzt und mit 0,15 g Vazo 67® (DuPont) initiiert. Nach 10 Stunden Reaktionszeit werden 100 g Toluol hinzugegeben. Nach 24 Stunden Reaktionszeit wird mit weiteren 0,1 g Vazo 67® initiiert und weitere 24 Stunden polymerisiert. Während der Polymerisation steigt die Viskosität merklich an. Zur Kompensation werden 150 g Toluol als Endverdünnung nach 48 Stunden hinzugegeben.

25 Zur Aufreinigung wurde das Polymer in Methanol gefällt, über eine Fritte abfiltriert und anschließend im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Die Durchführung der Gelpermeationschromatographie (Test C) gegen Polystyrol-Standards ergab $M_n = 29.300 \text{ g/mol}$ und eine Polydispersität D von 1,2.

30

Herstellung von Polystyrol (POS 2):

In einem für die radikalische Polymerisation konventionellen 2 L Reaktor werden unter Stickstoffatmosphäre 180 g Styrol, 180 g Methacrylat-terminiertes Polystyrol (Methacromer™ PS 12, Fa. Polymer Chemistry Innovations, M_w = 11.000 bis 13.000 g/mol) und 3,64 g Regler Bis-2,2'-phenylethyltrithiocarbonat vorgelegt. Es wird auf 110 °C Innentem-

peratur erhitzt und mit 0,15 g Vazo 67[®] (DuPont) initiiert. Nach 10 Stunden Reaktionszeit werden 100 g Toluol hinzugegeben. Nach 24 Stunden Reaktionszeit wird mit weiteren 0,1 g Vazo 67[®] initiiert und weitere 24 Stunden polymerisiert. Während der Polymerisation steigt die Viskosität merklich an. Zur Kompensation werden 150 g Toluol als Endverdün-
5 nung nach 48 Stunden hinzugegeben.

Zur Aufreinigung wurde das Polymer in Methanol gefällt, über eine Fritte abfiltriert und anschließend im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

10

Die Durchführung der Gelpermeationschromatographie (Test C) gegen Polystyrol-Standards ergab $M_w = 35.200$ g/mol und eine Polydispersität D von 1,5.

15 Beispiel 1.

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 120 g Trithiocarbonat-funktionalisiertem Polystyrol (POS 1), 112 g Isobornylacrylat, 168 g 2-Ethylhexylacrylat, und 0,12 g Vazo 67[®] (Fa. DuPont) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligem Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 70 °C
20 hochgeheizt und für 48 h polymerisiert.

Zur Gewinnung des Polymers wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer mit Aceton/Siedegrenzenbenzin auf 50 % verdünnt und dann über ein konventionelles Rakel auf einen mit Saran geprimerten 23 µm dicken PET-Träger und ein mit 1,5 g/m² silikonisiertes Trennpapier beschichtet und dann über 6 verschiedene Stufen mit 60, 80, 100, 120
25 und 120 °C getrocknet. Die durchschnittliche Aufenthaltsdauer in jeder Temperaturzone betrug 80 Sekunden. Der Masseauftrag betrug jeweils 50 g/m².

Beispiel 2.

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 120 g Trithiocarbonat-funktionalisiertem Polystyrol (POS 2), 112 g Isobornylacrylat, 168 g 2-Ethylhexylacrylat, und 0,12 g Vazo 67[®] (Fa. DuPont) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligem Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 70 °C hochge-
30 heizt und für 48 h polymerisiert.

Zur Gewinnung des Polymers wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer mit Aceton/Siedegrenzenbenzin auf 50 % verdünnt und dann über ein konventionelles Rakel auf
35

einen mit Saran geprimerten 23 µm dicken PET-Träger und ein mit 1.5 g/m² silikonisiertes Trennpapier beschichtet und dann über 6 verschiedene Stufen mit 60, 80, 100, 120 und 120 °C getrocknet. Die durchschnittliche Aufenthaltsdauer in jeder Temperaturzone betrug 80 Sekunden. Der Masseauftrag betrug jeweils 50 g/m².

5

Beispiel 3:

Allgemeine Durchführung: Eine Mischung aus dem Alkoxyamin (NIT 3) und dem Nitroxid (NIT 4) (10 Mol-% zu Alkoxyamin (NIT 3)) wird mit dem Monomeren B (für den späteren Polymerblock P(B)) gemischt, mehrmals unter Herabkühlen auf - 78 °C entgast und anschließend in einem geschlossenen Behälter unter Druck auf 110 °C erhitzt. Nach 36 h Reaktionszeit wird das Monomer A (für den späteren Polymerblock P(A)) hinzugegeben und weitere 24 Stunden bei dieser Temperatur polymerisiert.

In Analogie zur allgemeinen Durchführung der Polymerisation wurden 0,739 g des difunktionellen Initiators (NIT 3), 0,0287 g des freien Nitroxids (NIT 4), 128 g Isobornylacrylat und 192 g 2-Ethylhexylacrylat als Monomere (B) und 180 g o-Methoxystyrol als Monomer (A) eingesetzt. Zur Isolierung des Polymers wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, das Blockcopolymer in 750 ml Dichlormethan gelöst und dann in 6,0 l Methanol (auf -78 °C gekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert.

Das erhaltene Produkt wurde im Vakuumtrockenschrank bei 10 Torr und 45 °C 12 Stunden lang aufkonzentriert.

Das Blockcopolymer wurde aus der Schmelze auf eine mit Saran geprimerte 23 µm dicke PET-Trägerfolie oder auf ein mit 1,5 g/m² Silikonantrag versehenes Trennpapier beschichtet. In einer IR-Zone wurde für 80 Sekunden mit 120 °C nachgeheizt. Der Masseauftrag betrug 50 g/m².

Ergebnisse

Nach der Prüfmusterherstellung wurden zunächst von allen Beispielen 1 bis 3 der Brechungsindex gemessen. Hierfür wurden die auf Trennpapier eingesetzten Muster verwendet. In der Tabelle 2 sind die gemessenen Brechungsindizes zusammengefasst. Alle Werte wurden bei Raumtemperatur bestimmt.

Tabelle 2	
Beispiel	Brechungsindex n_d (Test A)
1	1,521
2	1,522
3	1,525

Die gemessenen Werte belegen, dass alle Haftklebmassenbeispiele 1 bis 3 auch ohne Harzzusatz den geforderten Mindestwert von n_d nicht weniger als 1,52 erreichen.

- 5 Zur Bestimmung der Klebkraft wurden die auf PET-Folie beschichteten Muster einer Klebkraftprüfung unterzogen, um zu zeigen, dass diese Beispiele immer noch inhärent klebrig sind. Es wurde die Klebkraft auf Stahl gemessen. Die Werte sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3	
Beispiel	KK Stahl (Test B)
1	2,3
2	2,1
3	2,0

10 KK: Sofortklebkraft in N/cm

Aus den gemessenen Werten geht hervor, dass die erfindungsgemäßen Haftklebebänder mit Sofortklebkräften um 2 N/cm haftklebrige Eigenschaften besitzen.

- 15 Für den Einsatzbereich „geringes Fogging-/Ausgasungsverhalten“ wurden die erfindungsgemäßen Haftklebmassen einem Ausgasungstest (Test D) und einem Foggingtest (Test G) unterzogen.

Im Foggingtest werden eher Bestandteile nachgewiesen, die sich auf der Scheibe niederschlagen können und z. B. Harzzusätzen entstammen. Diese sind aber nicht in den erfindungsgemäßen Beispielen enthalten, so dass diese kein Fogging aufwiesen.

20 Zur weiteren Überprüfung wurde daher das Ausgasungsverhalten via Headspace-GC

(Test D) ermittelt. Die Messwerte sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4		
Beispiel	Flüchtige Anteile [µg/g] (Test D)	Foggingwert [%] (Test G)
1	45	> 99
2	73	> 99
3	120	> 99

Die gemessenen Werte liegen auf einem sehr niedrigen Niveau, und somit zeigen die Beispiele 1 bis 3 ein geringes Ausgasungsverhalten.

- 5 Für den Einsatz in Außenanwendungen wurde zudem Test E durchgeführt. Hier werden die Haftklebebandbeispiele 300 h mit intensiven Glühlampen bestrahlt, die die Sonneneinstrahlung simulieren. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5	
Beispiel	Lichtbeständigkeit (Test E)
1	Bestanden
2	Bestanden
3	Bestanden

- 10 Die Ergebnisse belegen, dass die für Polyacrylate üblichen Alterungsstabilitäten erreicht werden. Somit lassen sich die erfindungsgemäßen Haftklebemassen auch für Außenanwendungen oder für Anwendungen mit erhöhten UV-Dosen einsetzen.

- 15 Weiterhin wurde die Lichtdurchlässigkeit der Haftklebebänder mittels Test F bestimmt. Es wurde die Transmission in einem Bereich von 400 bis 700 nm untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Tabelle 6	
Beispiel	Transmission (Test F)
1	92,6%
2	93,4%
3	95,1 %

Alle Haftklebmassen sind farblos und weisen im sichtbaren Bereich eine sehr gute und wellenlängenunabhängige Transparenz auf.

Patentansprüche

1. Haftklebmasse auf Basis von zumindest 50 % eines oder mehrerer Blockcopoly-
mere, wobei zumindest ein Blockcopolymer zumindest teilweise auf Basis von
5 (Meth-)Acrylsäurederivaten zusammengesetzt ist, wobei das zumindest eine Block-
copolymer mindestens die Einheit P(A)-P(B)-P(A) aus wenigstens einem Polymer-
block P(B) und wenigstens zwei Polymerblöcken P(A) aufweist, wobei

- P(A) unabhängig voneinander Homo- oder Copolymerblöcke aus Monomeren der
Gruppe A repräsentieren, wobei die (Co-)Polymerblöcke P(A) jeweils eine Erwei-
10 chungstemperatur im Bereich von 0 °C bis + 175 °C aufweisen,
- P(B) einen Homo- oder Copolymerblock aus Monomeren der Gruppe B repräsen-
tiert, wobei der (Co-)Polymerblock P(B) eine Erweichungstemperatur im Bereich
von - 130 °C bis + 10 °C aufweist,
- die (Co-)Polymerblöcke P(A) und P(B) bei 25 °C nicht homogen miteinander
15 mischbar sind,

dadurch gekennzeichnet, dass

- die Haftklebmasse einen Brechungsindex $n_{d,H}$ von $n_{d,H} \geq 1,52$ bei 25 °C aufweist,
- zumindest einer der (Co-)Polymerblöcke P(A) einen Brechungsindex $n_{d,A}$ von
 $n_{d,A} \geq 1,58$ bei 25 °C aufweisen,
- 20 • der (Co-)Polymerblock P(B) einen Brechungsindex $n_{d,B}$ von $n_{d,B} \geq 1,43$ bei 25 °C
aufweist.

2. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch
gekennzeichnet, dass

25 alle (Co-)Polymerblöcke P(A) jeweils einen Brechungsindex $n_{d,A}$ von $n_{d,A} \geq 1,58$ bei
25 °C aufweisen.

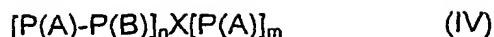
3. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch
gekennzeichnet, dass

30 eines oder alle der Blockcopolymeren sich durch eine oder mehrere der folgenden all-
gemeinen Formeln beschrieben werden können:

P(A)-P(B)-P(A) (I)

P(B)-P(A)-P(B)-P(A)-P(B) (II)

$[P(A)-P(B)]_nX$ (III)



wobei

- $n = 3$ bis 12 , $m = 3$ bis 12
 - X einen multifunktionellen Verzweigungsbereich darstellt,
 - 5 • $P(A)$ unabhängig voneinander Homo- oder Copolymerblöcke aus Monomeren der Gruppe A repräsentieren, wobei die (Co-)Polymerblöcke $P(A)$ jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $+175\text{ }^{\circ}\text{C}$ und jeweils einen Brechungsindex $n_{d,A'}$ von $n_{d,A'} \geq 1,58$ bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufweisen,
 - 10 • $P(B)$ unabhängig voneinander Homo- oder Copolymerblöcke aus Monomeren der Gruppe B repräsentieren, wobei die (Co-)Polymerblöcke $P(B)$ jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$ und jeweils einen Brechungsindex $n_{d,A'}$ von $n_{d,A'} \geq 1,43$ bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufweisen.
4. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch
- 15 gekennzeichnet, dass
- das Verhältnis der Kettenlängen der Polymerblöcke $P(A)$ zu denen der Polymerblöcke $P(B)$ so gewählt wird, dass die Polymerblöcke $P(A)$ als disperse Phase („Domänen“) in einer kontinuierlichen Matrix der Polymerblöcke $P(B)$ vorliegen, insbesondere als kugelförmige oder verzerrt kugelförmige oder zylinderförmige Domänen.
- 20
5. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, beinhaltend einen Blend aus
- zumindest einem Diblockcopolymer mit zumindest einem Triblockcopolymer, oder
 - zumindest einem Diblockcopolymer mit zumindest einem sternförmigen Block-
 - 25 copolymer, oder
 - zumindest einem Triblockcopolymer mit zumindest einem sternförmigen Block-
 - copolymer.
6. Haftklebesysteme nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch
- 30 gekennzeichnet, dass
- der Haftklebmasse ein oder mehrere Homo- und/oder Copolymere der Form $P'(A)$ und/oder $P'(B)$ beigemischt sind, wobei

- die (Co-)Polymere P'(A) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von 0 °C bis + 175 °C und jeweils einen Brechungsindex $n_{d,A'}$ von $n_{d,A'} \geq 1,58$ bei 25 °C aufweisen,
- die (Co-)Polymere P'(B) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von - 130 °C bis + 10 °C und jeweils einen Brechungsindex $n_{d,A'}$ von $n_{d,A'} \geq 1,43$ bei 25 °C aufweisen.

7. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch einen Ausgasungswert von nicht mehr als 250 µg/g, derart gemessen, dass eine 40 cm² große Probenfläche einer mit der Haftklebmasse (Masseauftrag 50 g/m²) beschichteten PET-Folie für eine Stunde bei 100 °C und Normaldruck ausgeheizt und die leichtflüchtigen Bestandteile über GC-MS bestimmt werden.

8. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch einen Foggingwert von nicht weniger als 98 %, derart gemessen, dass eine 50 cm² große Probenfläche einer mit der Haftklebmasse (Masseauftrag 50 g/m²) beschichteten PET-Folie für drei Stunden bei 100 °C und Normaldruck ausgeheizt wird und der sich auf einer Glasscheibe abscheidende Niederschlag als 60°-Reflektometerwert erfasst wird, wobei der Fogging-Wert als Quotient dieses Wertes und dem 60°-Reflektometerwert der niederschlagsfreien Glasscheibe in Prozent angegeben wird.

9. Haftklebesysteme nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Haftklebmasse in Form zumindest einer Schicht vorliegt.

10. Haftklebesysteme nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch zumindest eine Trägerschicht, insbesondere in Form einer Folienschicht.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/06614

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09J153/00 C08F293/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09J C08F C08L C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP 1 312 658 A (TESA AG) 21 May 2003 (2003-05-21) * Ansprüche 1-22 ; Zusammenfassung ; Seite 2, Zeile 1 - Seite 11, Zeile 46 ; Beispiele *	1-10
X	WO 02 10308 A (HUSEMANN MARC ; TESA AG (DE); ZOELLNER STEPHAN (DE)) 7 February 2002 (2002-02-07) * Zusammenfassung ; Ansprüche 1,7-13 ; Seite 5, Zeile 8-10, 20-33 ; Seite 3, Zeile 8 - Seite 4, Zeile 8 * page 10, line 4-30	1-4,6-10
P,X	EP 1 308 493 A (TESA AG) 7 May 2003 (2003-05-07) * Zusammenfassung ; Ansprüche 1-15 * page 2, line 55 -page 10, line 30	1-10
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 September 2003

Date of mailing of the international search report

15/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hammond, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/06614

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02 10307 A (HUSEMANN MARC ;TESA AG (DE); ZOELLNER STEPHAN (DE)) 7 February 2002 (2002-02-07) * Zusammenfassung ; Ansprüche 1,5,11,13,14,19-21 ; Seite 3, Zeile 20 - Seite 4, Zeile 9 * page 7, line 14-35 .	1-4,6-10
P,X	WO 03 000794 A (DOLLASE THILO ;HUSEMANN MARC (DE); TESA AG (DE); LUEHMANN BERND (D) 3 January 2003 (2003-01-03) * Zusammenfassung ; Ansprüche 1-17 * page 4, line 1 -page 22, line 12	1-10
X	EP 1 008 640 A (NITTO DENKO CORP) 14 June 2000 (2000-06-14) * Ansprüche 1-20 * page 3, line 14 -page 7, line 48	1-10
A	DE 100 36 802 A (TESA AG) 7 February 2002 (2002-02-07) abstract; claims 1-15	1-10
A	US 5 763 548 A (MATYJASZEWSKI KRZYSZTOF ET AL) 9 June 1998 (1998-06-09) * Zusammenfassung ; Spalte 14, Zeile 3-7 ; Spalte 6, Zeile 27-30 ; Spalte 14, Zeile 45-56 ; Beispiel 2 * column 8, line 41-44; claims 1-16	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/06614

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 1312658	A	21-05-2003	DE	10156088 A1	05-06-2003
			EP	1312658 A2	21-05-2003
			JP	2003206463 A	22-07-2003
			US	2003114582 A1	19-06-2003
WO 0210308	A	07-02-2002	DE	10036803 A1	07-02-2002
			WO	0210308 A1	07-02-2002
			EP	1311650 A1	21-05-2003
EP 1308493	A	07-05-2003	DE	10153713 A1	15-05-2003
			EP	1308493 A2	07-05-2003
			JP	2003183614 A	03-07-2003
			US	2003119970 A1	26-06-2003
WO 0210307	A	07-02-2002	DE	10036804 A1	07-02-2002
			WO	0210307 A2	07-02-2002
			EP	1311648 A2	21-05-2003
WO 03000794	A	03-01-2003	DE	10129608 A1	28-05-2003
			WO	03000794 A1	03-01-2003
			WO	03000819 A1	03-01-2003
			US	2003096075 A1	22-05-2003
EP 1008640	A	14-06-2000	JP	2001115124 A	24-04-2001
			EP	1008640 A1	14-06-2000
			US	6432475 B1	13-08-2002
DE 10036802	A	07-02-2002	DE	10036802 A1	07-02-2002
			WO	0210309 A1	07-02-2002
			EP	1311649 A1	21-05-2003
US 5763548	A	09-06-1998	AU	720512 B2	01-06-2000
			AU	5306996 A	16-10-1996
			BR	9604887 A	30-11-1999
			CA	2216853 A1	03-10-1996
			CN	1183107 A	27-05-1998
			EP	0817806 A1	14-01-1998
			JP	3040172 B2	08-05-2000
			JP	10509475 T	14-09-1998
			US	6407187 B1	18-06-2002
			WO	9630421 A1	03-10-1996
			US	2002193538 A1	19-12-2002
			US	6512060 B1	28-01-2003
			US	6541580 B1	01-04-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/06614

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09J153/00 C08F293/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09J C08F C08L C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	EP 1 312 658 A (TESA AG) 21. Mai 2003 (2003-05-21) * Ansprüche 1-22 ; Zusammenfassung ; Seite 2, Zeile 1 - Seite 11, Zeile 46 ; Beispiele *	1-10
X	WO 02 10308 A (HUSEMANN MARC ; TESA AG (DE); ZOELLNER STEPHAN (DE)) 7. Februar 2002 (2002-02-07) * Zusammenfassung ; Ansprüche 1,7-13 ; Seite 5, Zeile 8-10, 20-33 ; Seite 3, Zeile 8 - Seite 4, Zeile 8 * Seite 10, Zeile 4-30	1-4,6-10
P,X	EP 1 308 493 A (TESA AG) 7. Mai 2003 (2003-05-07) * Zusammenfassung ; Ansprüche 1-15 * Seite 2, Zeile 55 -Seite 10, Zeile 30	1-10
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. September 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15/09/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hammond, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/06614

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02 10307 A (HUSEMANN MARC ;TESA AG (DE); ZOELLNER STEPHAN (DE)) 7. Februar 2002 (2002-02-07) * Zusammenfassung ; Ansprüche 1,5,11,13,14,19-21 ; Seite 3, Zeile 20 - Seite 4, Zeile 9 * Seite 7, Zeile 14-35 ---	1-4,6-10
P,X	WO 03 000794 A (DOLLASE THILO ;HUSEMANN MARC (DE); TESA AG (DE); LUEHMANN BERND (D) 3. Januar 2003 (2003-01-03) * Zusammenfassung ; Ansprüche 1-17 * Seite 4, Zeile 1 -Seite 22, Zeile 12 ---	1-10
X	EP 1 008 640 A (NITTO DENKO CORP) 14. Juni 2000 (2000-06-14) * Ansprüche 1-20 * Seite 3, Zeile 14 -Seite 7, Zeile 48 ---	1-10
A	DE 100 36 802 A (TESA AG) 7. Februar 2002 (2002-02-07) Zusammenfassung; Ansprüche 1-15 ---	1-10
A	US 5 763 548 A (MATYJASZEWSKI KRZYSZTOF ET AL) 9. Juni 1998 (1998-06-09) * Zusammenfassung ; Spalte 14, Zeile 3-7 ; Spalte 6, Zeile 27-30 ; Spalte 14, Zeile 45-56 ; Beispiel 2 * Spalte 8, Zeile 41-44; Ansprüche 1-16 -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/06614

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1312658	A	21-05-2003	DE 10156088 A1	05-06-2003
			EP 1312658 A2	21-05-2003
			JP 2003206463 A	22-07-2003
			US 2003114582 A1	19-06-2003
WO 0210308	A	07-02-2002	DE 10036803 A1	07-02-2002
			WO 0210308 A1	07-02-2002
			EP 1311650 A1	21-05-2003
EP 1308493	A	07-05-2003	DE 10153713 A1	15-05-2003
			EP 1308493 A2	07-05-2003
			JP 2003183614 A	03-07-2003
			US 2003119970 A1	26-06-2003
WO 0210307	A	07-02-2002	DE 10036804 A1	07-02-2002
			WO 0210307 A2	07-02-2002
			EP 1311648 A2	21-05-2003
WO 03000794	A	03-01-2003	DE 10129608 A1	28-05-2003
			WO 03000794 A1	03-01-2003
			WO 03000819 A1	03-01-2003
			US 2003096075 A1	22-05-2003
EP 1008640	A	14-06-2000	JP 2001115124 A	24-04-2001
			EP 1008640 A1	14-06-2000
			US 6432475 B1	13-08-2002
DE 10036802	A	07-02-2002	DE 10036802 A1	07-02-2002
			WO 0210309 A1	07-02-2002
			EP 1311649 A1	21-05-2003
US 5763548	A	09-06-1998	AU 720512 B2	01-06-2000
			AU 5306996 A	16-10-1996
			BR 9604887 A	30-11-1999
			CA 2216853 A1	03-10-1996
			CN 1183107 A	27-05-1998
			EP 0817806 A1	14-01-1998
			JP 3040172 B2	08-05-2000
			JP 10509475 T	14-09-1998
			US 6407187 B1	18-06-2002
			WO 9630421 A1	03-10-1996
			US 2002193538 A1	19-12-2002
			US 6512060 B1	28-01-2003
			US 6541580 B1	01-04-2003